

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 0 9 6 2 3  
Application Number:

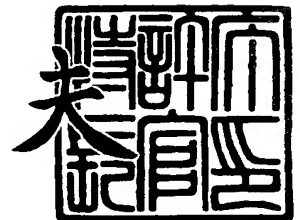
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 9 6 2 3 ]

出 願 人                      株式会社巴川製紙所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J97783A1

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/16  
H01M 2/18  
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータおよびこれを備え  
たりリチウムイオン二次電池

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所  
技術研究所内

【氏名】 杉山 仁英

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所  
技術研究所内

【氏名】 戸塚 博己

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所  
技術研究所内

【氏名】 三谷 修司

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所  
技術研究所内

【氏名】 高畑 正則

【特許出願人】

【識別番号】 000153591

【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所

## 【代理人】

【識別番号】 100064908

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705370

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータおよびこれを備えたりチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、

該多孔質層は、外表面の平均孔径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、内部の平均孔径が  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記多孔質層は、 $1 \text{ m}^2$  当たり  $0.5 \sim 10 \text{ g}$  の質量で形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 3】 ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が、 $1000 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータを具備していることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータおよびこれを備えたりチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ノートパソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器は、急激に小型化、軽量化、薄型化するとともに広く普及している。また、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車についても一部実用化が始まっている。

このような背景により、これらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっていて、特に、非水電解質を使用したリチウムイオン二次電池は、作

動電圧が高く、高エネルギー密度を有する電池として既に実用化されている。

リチウムイオン二次電池は、一般に、正極と負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介装して成る電極群を、負極端子も兼ねる電池缶の中に所定の有機電解液などの非水電解液とともに収容し、電池缶の開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガスケットを介して密閉した構造になっている。

このようなりチウムイオン二次電池は、上述したように作動電圧が高く、高エネルギー密度を有するという長所を備えているが、電解液として揮発性の有機溶媒を一般に使用することから、過充電時などに発火する可能性などが指摘され、自動車用途などには使用が限られている。

#### 【0003】

そこで、このようなりチウムイオン二次電池に使用されるセパレータとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる安全性に優れた多孔膜が広く用いられている。これらポリオレフィン系樹脂の多孔膜は、過充電や異常短絡状態にともなって電池内部が加熱した際には、熱溶融により多孔質構造が無孔質構造に変化して電極間反応を停止させ、有機溶媒の発火を防ぐ、いわゆるシャットダウン特性をも有しており、リチウムイオン電池の安全性確保のための重要な特性を有している。また、ポリオレフィン系樹脂は、有機溶媒との反応性が低いことからセパレータ材料として適している。

ところが、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔膜は電解液との親和性が低いために、電解液を保持した場合、電解液が空孔内部に単に充填されているに過ぎず、電解液の保持性が低いという問題があった。電解液の保持性が低いと、電池の容量低下、サイクル特性の悪化、使用温度の制限などの問題を誘発する場合があった。さらに、ポリオレフィン系樹脂は、他の樹脂や他の材料との接着性が乏しいために、電極との界面に隙間を生じ易く、その結果、電池の容量の低下、充放電特性の悪化を引き起こす場合があった。

#### 【0004】

ポリオレフィン系樹脂の多孔膜をセパレータとして使用した場合の上記問題を解決するために、ポリオレフィン系樹脂の代わりにポリフッ化ビニリデン樹脂を用いることも検討されている。ポリフッ化ビニリデン樹脂は、電解液との親和性

が良好であって電解液の保液性に優れるうえ、電極との密着性にも優れている。

ところが、ポリフッ化ビニリデン樹脂からなるセパレータが電解液を保持する際には、ポリフッ化ビニリデン樹脂が膨潤するため、寸法変化を生じ易いという問題があった。リチウムイオン二次電池の内部でこのような寸法変化が生じると、電極間の絶縁性が維持できないという問題を生じる場合がある。

#### 【0005】

そこで、このような寸法変化が抑制されたセパレータとして、ポリオレフィン系樹脂不織布、ポリオレフィン系樹脂多孔膜などからなる補強材層中に、ポリフッ化ビニリデン樹脂を充填、一体化した複合樹脂膜や、補強材層にポリフッ化ビニリデン層を積層した複合樹脂膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

ところが、このような複合樹脂膜では、ポリフッ化ビニリデン樹脂の膨潤に起因する寸法変化は抑制されるものの、ポリフッ化ビニリデン樹脂は空孔を有していないために、電解液を保持する際には、ポリフッ化ビニリデン樹脂が均一に膨潤、ゲル化しつつ電解液を保持することとなる。このように均一にゲル化した状態においては、電解液の流動性は著しく低下し、イオン伝導性が低下するため、電池容量の低下につながる。さらに、補強材層として多孔膜を使用しても、この多孔膜にポリフッ化ビニリデン樹脂が充填された場合には、上述したようなシャットダウン特性がポリフッ化ビニリデン樹脂により阻害される可能性があり、このようなセパレータは用途が限定されてしまう。

#### 【0006】

一方、シャットダウン特性が阻害されず、高いイオン伝導性を有するセパレータとして、ポリオレフィン微多孔膜の膜表面の片面または両面に、ポリマー層を50%以下の表面被覆率で点在させたセパレータが開示されている（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2001-176482号公報

##### 【特許文献2】

特開 2001-118558 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなセパレータにあっては、シャットダウン特性が阻害されず、高いイオン伝導性を一応維持可能であるが、ポリマー層が表面を均一に被覆していないために、イオン伝導性が局部的に高い部分と低い部分とが生じる。このようにイオン伝導性の差が生じると、イオンの移動はイオン伝導性の低い部分に集中するため、局所的な電極デンドライトの発生、さらには内部短絡の原因となる場合があった。

【0009】

本発明の目的は、このように従来のセパレータにおける問題点を解決し、電解液保持性、電極との密着性・接着性、寸法安定性に優れ、高く均一なイオン伝導性を有し、電極との界面抵抗が低減され、さらにシャットダウン性も備えたりリチウムイオン二次電池用セパレータを提供し、さらにこのセパレータを使用することにより、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータ（以下、セパレータという。）は、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、該多孔質層は、外表面の平均孔径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、内部の平均孔径が  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいことを特徴とする。

このようなセパレータはポリオレフィンからなる多孔質基材を備えているので、寸法安定性、耐熱性に優れるとともに、過充電や異常短絡状態によってこのセパレータを具備したリチウムイオン二次電池（以下、電池という。）の内部が加熱した際には、シャットダウン特性を発現し、安全性にも優れる。また、この多孔質基材の片面にはフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が均一に設けられているので、電池内部においてイオン伝導度の差を生じず、局所的な電極



デンドライトの発生、内部短絡を抑制できる点からも安全性が高い。さらに、この多孔質層は、外表面の平均孔径および内部の平均孔径が特定に制御されているので、電極との密着性・接着性に優れ界面抵抗を低減できるうえ、電気化学反応によってガスが発生した場合でも、電極との界面を強く密着させることができる。また、電解液保持性にも優れるためイオン伝導性も良好である。

#### 【0011】

また、前記多孔質層が、 $1\text{ m}^2$  当たり  $0.5 \sim 10\text{ g}$  の質量で形成されていると、このセパレータと電極との密着性が特に良好となり、電池のイオン伝導性低下を抑制し、界面抵抗を低減することもできる。

さらに、ガーレ透気度測定装置を用いて測定される透気度が、 $1000\text{ 秒}/100\text{ ml}$  以下であると、電解液を十分に保持でき、かつ、電解液の通液性が良好となるため、イオン伝導性が向上する。

そして本発明の電池は、このようなセパレータを具備しているので、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性に優れる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のセパレータは、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成されたものである。

ここでポリオレフィンとしては、電気化学的に安定であれば特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、これらの共重合体、これらを組み合わせた混合物が挙げられる。

そして、これらポリオレフィンに有機または無機粒子を配合し、膜状に成形した後、粒子を抽出、乾燥し、さらに延伸などを行うことにより、膜状の多孔質基材を製造することができる。また、膜状に成形する際には、必要に応じて可塑剤などの添加剤を配合してもよい。

#### 【0013】

ポリオレフィンからなる多孔質基材の厚みには特に制限はないが、 $200\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。 $200\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、製造されるセパレータの厚

みが大きくなり、その結果、このセパレータを電池に備えた場合に電極間距離が大きくなり、内部抵抗が増大する傾向がある。より好ましい厚みは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下であると、セパレータの厚みも小さくでき、電池を薄型化できる。しかしながら、厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満であると強度が低下し、電池の安全性が不十分となる可能性が生じる。また、セパレータの製造が困難となり、セパレータおよび電池の生産性が低下する。このような観点から最も好ましい範囲は $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。厚みがこの範囲であれば、過充電や異常短絡状態にともなって電池内部が加熱した際には、熱溶融により多孔質構造が無孔質構造に変化して電極間反応を停止させ、電解液である有機溶媒の発火を防ぐ、いわゆるシャットダウン特性も非常に優れる。

#### 【0014】

また、ポリオレフィンからなる多孔質基材は、ガーレ透気度測定装置により測定される透気度が、 $1000 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ 以下であることが好ましい。測定された透気度が低いほど通液性が良好で、電解液の移動が容易となり、イオン伝導性が向上する。また、このような透気度の多孔質基材を使用すると、後述するように、この多孔質基材にフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を設けた場合であっても、セパレータとしての透気度を容易に $1000 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ 以下の範囲とすることができ、その結果、イオン伝導性の良好なセパレータとすることができる。また、ポリオレフィンからなる多孔質基材がこのような透気度を有する場合、この多孔質基材の空孔率は $20 \sim 80 \text{ Vol\%}$ の範囲となる。

#### 【0015】

このようなポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面には、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成される。フッ化ビニリデン系樹脂は電気化学的に安定であり、電池が有する電極電位の間で十分な電位窓を有していることから好ましい。

このようなフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層が片面のみに形成されるものをセパレータとして電池に使用する場合、多孔質層が形成された側が正極または負極のどちら側に配置されてもよい。しかしながら、多孔質層を多孔質基材の両面に形成すると、このセパレータと正極および負極との接着性、密着性が良好

となり、イオン伝導性も向上するため好ましい。

#### 【0016】

この多孔質層は、外表面の平均孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で、内部の平均孔径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、外表面の平均孔径が内部の平均孔径より小さいように制御されている。なお、外表面の平均孔径は、多孔質層の外表面をSEMなどで観察し、任意に選択された少なくとも20個の孔の孔径を測定し、これを平均することにより算出される。また、内部の平均孔径は、多孔質層の縦断面をSEMなどで観察し、外表面に露出していない孔を任意に少なくとも20個選択して、その孔径を測定し、これを平均することにより算出される。また、ここで孔径とは、孔が略円形でなく略楕円形などの場合には、長径のことを指す。

#### 【0017】

多孔質層の外表面は、このセパレータを電池に使用した際に、電極と密着する部分である。よって、その平均孔径が大きすぎると、結果として電極と接触するフッ化ビニリデン系樹脂の接触面積が小さくなり、電極との密着性、接着性が低下する。一方、平均孔径が小さすぎると、電解液の通液が困難となり、イオン伝導性が低下する。したがって、外表面の平均孔径を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲とすることによって、電極との密着性を確保でき、かつ、電解液の通液も十分となる。また、正極や負極に用いられる電極活物質の粒径は様々ではあるものの、一般的に $5 \mu\text{m}$ 以上であることが多い。この点からも、外表面の孔径が $5 \mu\text{m}$ 以下であると、セパレータと電極とを接合した際に電極活物質が多孔質層中に混入して局所的な短絡を招くことを、防止できる。また、外表面の平均孔径がこのような範囲であると、電極とこの外表面とを接着させた場合に、外表面の孔が電極表面の凹凸を吸収し、電極接合後の正極／セパレータ／負極の複合体における厚み斑を軽減しつつ、電極とセパレータとを隙間なく密着させることも可能である。

#### 【0018】

一方、多孔質層の内部の平均孔径は、電界液の漏液を防ぎ、保持する電解液の量と電解液の移動の自由度とを確保しつつ、多孔質層の強度を維持可能な範囲であることが重要であり、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。すなわち、平均孔径が $0.5$

$\mu\text{m}$ 未満では、保持可能な電解液の量が低下するとともに、電解液の移動の自由度も低下し、イオン伝導性が悪くなる。一方、平均孔径が $10\mu\text{m}$ を超えると多孔質層の強度が低下し、多孔質構造を維持しにくいというえ、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する電解液との親和性が十分に発現せず、電解液が多孔質層から漏液しやすい。より好ましい範囲は $0.5\sim 5\mu\text{m}$ である。

#### 【0019】

また、多孔質層の外表面と内部の平均孔径はそれぞれ上記範囲であって、しかも、外表面の平均孔径が内部の平均孔径より小さくなるように制御されている。このように外表面の孔径が内部の孔径よりも小さいと、フッ化ビニリデン系樹脂からなる孔壁との間の弱い相互作用によって孔内に保持されている電解液が、孔の内部に安定に保持されやすく、電解液の漏液が起こりにくい。

このように多孔質層の外表面と内部との孔径を上述のように異ならせ、特定の関係に制御することにより、電解液の通液性が良好で、かつ、電解液の漏液が抑制され、電極との密着性を強固に維持可能なセパレータを得ることができる。その結果、このセパレータを備えた電池は、イオン伝導性が良好で容量低下がなく、サイクル特性、充放電特性、安全性にも優れたものとなる。

#### 【0020】

多孔質層の主成分であるフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独からなるホモポリマー（ポリフッ化ビニリデン）の他、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンからなる群より選ばれる1種類以上とフッ化ビニリデンとからなるコポリマーを使用してもよい。また、これらを単独で、または混合して使用することも可能であるが、ポリフッ化ビニリデンは耐熱性が高いため、得られたセパレータに電解液を保持させ、電池内に収めた状態においても十分な耐熱性を発現するために好ましい。

#### 【0021】

また、使用されるフッ化ビニリデン系樹脂の分子量には特に制限はないが、質量平均分子量が13万～50万であることが好ましい。質量平均分子量が13万未満の場合には、電解液に対する耐溶剤性が低く、部分的に溶解してしまい、その結果、電池内でのイオン伝導性の差が生じ、局所的な電極デンドライトの発生

、内部短絡を誘発する可能性がある。一方、質量平均分子量が50万を超えると、フッ化ビニリデン系樹脂と電解液との親和性が低下して、フッ化ビニリデン系樹脂が電解液によりほとんど膨潤しなくなるため、電解液の保持性が低くなり、サイクル特性が低下する傾向にある。さらには、フッ化ビニリデン系樹脂の質量平均分子量を15万～50万、より好ましくは30～50万とすると、電池が過充電などにより加熱された場合でも、フッ化ビニリデン系樹脂の電解液に対する耐溶解性を維持でき、かつ、電解液との親和性にも非常に優れる。

#### 【0022】

このようなフッ化ビニリデン系樹脂は、例えば、乳化重合法、懸濁重合法などの公知の重合法による不均一重合系で、適宜重合条件を設定して製造すればよいが、特に乳化重合法は、経済性、生産性の点で優れていることから好ましい。具体的には、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物、さらには還元剤を組み合わせたレドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウムなどを乳化剤に用い、加圧加熱下の条件の下で行う。

#### 【0023】

フッ化ビニリデン系樹脂から、孔径が特定に制御された多孔質層を形成する方法としては、相分離法、乾燥法、抽出法、発泡法などが挙げられる。

例えば、乾燥法で多孔質層を形成する場合には、まず、フッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解した溶液またはスラリーを調製し、これを、離型処理したポリマーフィルムなどからなる離型フィルムの表面にコーティングし、乾燥する。この際、特に溶媒として、使用するフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒と貧溶媒とを組み合わせ使用し、また、貧溶媒としては、良溶媒よりも高沸点のものを選択する。このように溶媒を選択して組み合わせ使用し、これにフッ化ビニリデン系樹脂を溶解させた溶液またはスラリーをコーティングし、乾燥することで、良溶媒が貧溶媒より先に蒸発し、ついで溶解度が低下したフッ化ビニリデン系樹脂が析出を開始し、貧溶媒の存在体積相当の空孔率を有する多孔質構造をとることとなる。そして、ここで、良溶媒と貧溶媒の組み合わせ、その比率、溶媒中のフッ化ビニリデン系樹脂の溶解濃度、乾燥条件などを適宜調整することにより、多孔

質層における孔径を上記所望のように制御することができる。

#### 【0024】

こうして離型フィルム上に多孔質層を形成した後、この多孔質層上にポリオレフィンからなる多孔質基材を配し、平板プレス、ラミネーターロールなどによりこれらを貼り合わせ、その後、離型フィルムを剥離することにより、ポリオレフィンからなる多孔質基材上にフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層を形成することができる。

また、このように離型フィルムを使用して多孔質層を形成するかわりに、多孔質基材の表面に、直接、フッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解した溶液またはスラリーをコーティングし、多孔質層を形成してもよい。この場合にも、良溶媒と貧溶媒の組み合わせ、その比率、溶媒中のフッ化ビニリデン系樹脂の溶解濃度、乾燥条件などを適宜調整することにより、多孔質層における孔径を上記所望のように制御することができる。

#### 【0025】

抽出法で多孔質層を形成する場合には、フッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解させて得られた溶液を離型フィルムにコーティングした後、これをフッ化ビニリデン系樹脂の貧溶媒中に浸漬し、コーティングされたフッ化ビニリデン系樹脂中の良溶媒を抽出し、貧溶媒と置換することにより多孔質構造とすることができる。そして、これを乾燥法の場合と同様に、ポリオレフィンからなる多孔質基材に貼り合わせ、離型フィルムを剥離することにより、多孔質基材上に多孔質層を形成することができる。また、抽出法の場合にも、離型フィルムを使用せずに、直接、多孔質基材上にフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解させて得られた溶液をコーティングし、その後これをフッ化ビニリデン系樹脂の貧溶媒中に浸漬してもよい。

#### 【0026】

なお、離型フィルムや多孔質基材上に、溶液またはスラリーをコーティングする方法としては特に制限はなく、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法などが挙げられる。

また、フッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒としては、例えば、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系、ジメチルスルホキシドなどのスルホン系、2-ブタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系、テトラヒドロフランなどのエーテル系などが例示でき、貧溶媒としては、例えばメタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノールなどのアルコール系、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのエーテル系、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルカーボネートなどの炭酸エステル系、デカン、ドデカンなどの炭化水素系、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル系などが例示できるがこれらに限定されるものではない。また、良溶媒および貧溶媒において、各々2種類以上を混合して用いることもできる。

#### 【0027】

なお、ポリオレフィンからなる多孔質基材の両面に多孔質層を形成する場合には、片面ずつ形成してもよいし、両面に同時にコーティングしたり、両面に同時に別途製造した多孔質層を積層して平板プレスなどで貼り合わせてもよい。

#### 【0028】

また、このような多孔質層は、 $1\text{ m}^2$  当たり  $0.5\sim 10\text{ g}$  の質量で形成されることが好ましい。すなわち、多孔質基材の片面だけに多孔質層が形成される場合には、この片面の多孔質層がこのような質量範囲で形成されることが好ましく、両面に形成される場合には、両面合わせてこのような質量範囲で形成されることが好ましい。

多孔質層が  $1\text{ m}^2$  当たり  $0.5\text{ g/m}^2$  未満の質量で形成されると、電極との密着性に寄与するフッ化ビニリデン系樹脂の量が極めて少なくなることとなり、十分な密着性が発現しない場合があるが、多孔質層が  $1\text{ m}^2$  当たり  $0.5\text{ g/m}^2$  以上の質量で形成されると、密着性は十分となる。一方、多孔質層が  $1\text{ m}^2$  当たり  $10\text{ g/m}^2$  を超えて形成されても、密着性はそれ以上はほとんど向上しない。よって、多孔質層が  $10\text{ g/m}^2$  を超えて形成されると、多孔質層の厚みが

厚くなり、電池の薄型化にとって不利となるばかりか、体積エネルギー密度を低下させる。したがって、好ましい質量は $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。このような質量で多孔質層が形成されると、各種性能のバランスが最も優れた電池を提供可能なセパレータとすることができる。

#### 【0029】

また、多孔質層の厚みには特に制限はないが、イオン伝導度、電極との密着性、電池の薄型化の観点から $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ が好ましい。厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、特に電極との密着性が低下する傾向がある。さらに好ましくは厚みが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲であると、イオン伝導性が一段と向上する。

#### 【0030】

また、多孔質層中には、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする限りにおいて、必要に応じて、電気化学的に安定な粒子や繊維状物などを含有させて、多孔質層の機械強度、寸法安定性を向上させてもよい。このような粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウムなどの無機粒子、フェノール樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、メラミン樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂粒子などの有機粒子が挙げられ、繊維状物としては、例えば、アパタイト繊維、酸化チタン繊維、金属酸化物のウィスカーなどの無機繊維状物、アラミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維などの有機繊維状物が挙げられる。これらの粒子、繊維状物の形状、粒径に特に制限はなく、適宜選択して用いることができる。また、これらの粒子や繊維状物を含有させる場合には、上述したように、例えば乾燥法、抽出法などで多孔質層を形成する際にコーティングする溶液またはスラリー中に、これらを添加しておけばよい。

#### 【0031】

このようにして特定の孔径の多孔質層を、好ましくは上述したような $1 \text{ m}^2$ 当たりの樹脂質量でポリオレフィンからなる多孔質基材上に形成することにより、ガレ透気度測定装置により測定される透気度が $1000 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ 以下のセパレータを容易に製造することができる。透気度が $1000 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ を



超えると、イオン伝導性が低下する傾向がある。透気度をより好ましくは500秒/100ml以下、さらに好ましくは1~200秒/100mlとすることにより、優れたイオン伝導性を有するセパレータとすることができる。

#### 【0032】

次に、以上説明したセパレータを備えた電池について説明する。

電池の構造には特に限定はなく、正極および負極と、セパレータとから構成される積層型電池や円筒型電池が例示できる。

正極および負極には、電極活物質を用いるが、電池の正極活物質としては、組成式 $Li_xM_2O_2$ 、または $Li_yM_2O_2$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層構造の金属カルコゲン化合物などが挙げられ、その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 $MnO_2$ 、 $FeO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $TiO_2$ 、 $TiS_2$ などが挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリアセン、ポリピロールなどの導電性高分子が挙げられる。さらに無機化合物、有機化合物を問わず、これら各種活物質を混合して用いてもよい。

#### 【0033】

電池の負極活物質としては、リチウムおよび/またはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質である炭素材料、グラファイト、コークスなど、その他、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cdなどとリチウムとの合金、 $LiFe_2O_3$ などの遷移金属複合酸化物、 $WO_2$ 、 $MoO_2$ などの遷移金属酸化物、グラファイト、カーボンなどの炭素質材料、 $Li_5$  ( $Li_3N$ ) などの窒化リチウム、さらに金属リチウム箔などのリチウム金属、またはこれらの混合物を用いてもよい。

#### 【0034】

特に好ましい負極活物質としては、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金または酸化物材料が挙げられ、正極活物質としては、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料などが挙げられる。このような活物質が使用された電極を用いることにより、良好な特性の電池を得ることができる。

ここで炭素材料の具体例としては、メソフェーズカーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然または人造のグラファイト、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。これらの中でもグラファイトやメソフェーズカーボンブラックが好ましく、その平均粒径は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が上記範囲よりも小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつきが大きくなる傾向にある。また上記範囲よりも大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、グラファイトと集電体の接触やグラファイト同士の接触が均一でなく、ばらつくことによると考えられる。

リチウムイオンがインターカーレート、デインターカーレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_4$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  等が挙げられる。これらの酸化物は粉末として用いられるが、粉末の平均粒子径は $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0035】

また、電極には、必要に応じて導電助剤が添加される。導電助剤としては好ましくは、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀などの金属が挙げられ、これらのなかでは特にグラファイト、カーボンが好ましい。電極の形成に用いるバインダーとしては、フッ素樹脂、フッ素ゴムなどが挙げられ、バインダーの量は電極の $3 \sim 30$  質量%程度の範囲が適当である。

#### 【0036】

電池を作製するには、まず、電極活物質と、必要に応じて添加される導電助剤とを、ゲル電解質溶液またはバインダー溶液に分散して電極塗布液を調製し、この電極塗布液を集電体に塗布する。集電体は、電池を備えるデバイスの形状やケース内への配置方法に応じて、公知の集電体から適宜選択して使用すればよい。通常、正極にはアルミニウムなど、負極には銅、ニッケルなどが使用される。

電極塗布液を集電体に塗布したあと、溶媒を蒸発させることにより、集電体に活物質層が形成された正極および負極がそれぞれ得られる。電極塗布液の塗布厚

は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

#### 【0037】

このようにして得られた正極および負極と、上述したセパレータとを、正極、セパレータ、負極の順に積層し、圧着して電子素体を作製し、外装材に充填する。なお、積層の際には、電極の活物質層側がセパレータと接するように配置する。また、ここで、圧着する際にあらかじめセパレータに電解液を含浸しておいてもよいし、電子素体を外装材に充填してから電解液を注入してもよい。その後、電極端子、安全装置などを適直接続した後、外装材を封止する。

#### 【0038】

ここで電解液としては、有機溶媒に電解質塩を溶解した混合溶液が使用される。有機溶媒としては、高い電圧をかけた場合でも分解が起こらないものが好ましく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトロヒドラフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテートなどの極性溶媒、もしくはこれら溶媒の2種類以上の混合物が挙げられる。

電解液に溶解する電解質塩としては、リチウムイオン二次電池の場合、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiPF}_6\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウムを含む塩、またはこれらの2種以上の混合物を使用できる。

#### 【0039】

以上説明したように、上述のセパレータにあっては、ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成されているので、すでに説明した特許文献1に記載されたセパレータとは異なり、ポリオレフィンの溶融がフッ化ビニリデン系樹脂に阻害されることがなく、シャットダウン特性を十分に発現する。また、ここで多孔質層は多孔質基材を均一に被覆しているので、特許文献2に記載されたセパレータとは異なり、

イオン伝導性が局部的に高い部分と低い部分とが生じことなく、局所的な電極デンドライトの発生や、さらには内部短絡を回避できる。

さらにこのようなセパレータにあっては、多孔質層の孔径が特定に制御されているので、電解液保持性が優れイオン伝導度も良好なうえ、電極と接着させた場合に、外表面の孔が電極表面の凹凸を吸収し、電極接合後の正極／セパレータ／負極の複合体における厚み斑を軽減しつつ、電極とセパレータとを隙間なく密着させることもできる。これらの優れた特性は、電気化学反応が電池内部で均一に行われるために重要であり、電池の容量特定、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性を向上させる因子となる。

さらに、このようなセパレータと電極との優れた密着性、接着性は、イオン伝導度の向上、界面抵抗の低減に加え、電池内部でガスが発生した際などの電極間剥離を抑制する効果も発現し、電池のサイクル寿命を向上させることが可能である。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

##### <実施例1>

###### (セパレータ(1)の作製)

厚みが $25\mu\text{m}$ で透気度が約 $100\text{秒}/100\text{ml}$ のポリエチレン製多孔膜を多孔質基材として用い、この多孔質基材に以下のようにしてフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を形成した。

まず、質量平均分子量が約13万のポリフッ化ビニリデン(PFVd)10質量部と、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)100質量部とを混合し、この混合液を上記ポリエチレン製の多孔質基材上の片面に塗布した後、これをメタノール中に浸漬した。十分に浸漬した後、これを引き上げ、室温下で乾燥させることで、ポリエチレン製の多孔質基材の片面にPFVdからなる多孔質層を形成し、セパレータを得た。

#### 【0041】

##### (セパレータの諸物性の測定、評価)

### (1) 多孔質層の孔径

得られたセパレータにおける形成された多孔質層の厚みは  $8\ \mu\text{m}$  であった。

また、このセパレータの断面と外表面の SEM 写真をそれぞれ図 1 と図 2 に示す。多孔質層の内部の孔径を測定するために、断面の SEM 写真 (図 1) より外表面に露出していない孔を任意に 20 個選び出し、その孔径を測定し、これを平均したところ、内部の孔径は平均で  $6.3\ \mu\text{m}$  であり、最小のものでも  $3.5\ \mu\text{m}$  であった。一方、外表面の孔径を計測するために、外表面の SEM 写真 (図 2) より任意に 20 個の孔を選び出し、この孔径の平均を算出したところ、外表面の孔径は平均で  $2.2\ \mu\text{m}$  であり、最大のものでも  $2.5\ \mu\text{m}$  であった。なお、ここで孔径とは、孔が略円形でなく略楕円形などの場合には、長径のことを指す。

### 【0042】

### (2) セパレータの透気度

得られたセパレータの透気度、多孔質層 (PFVd) の  $1\text{m}^2$  当たりの質量、電解液の含浸率および保持性、イオン伝導度を評価した。

透気度は安田精機社製ガーレ式デンソメーター B 型を用いて測定した。

電解液の含浸率および保持性は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを質量比で 1 : 1 の割合で混合した溶媒に、 $1\text{mol/l}$  となるように LiPF<sub>6</sub> を溶解して電解液を調製し、この電解液中にセパレータを真空含浸した後、これを溶媒中から引き上げ、表面に付着した溶媒を慎重に拭き取り、電解液の含浸率を測定した。

さらに、この電解液を含有したセパレータを  $80^\circ\text{C}$  の環境下 10 日間放置した後の電解液保持性を、質量測定により算出した。

イオン伝導度は、上記電解液を含浸したセパレータについて、交流インピーダンス法を用いて測定した。この際の電極にはステンレス電極を用いた。

得られたセパレータの諸物性は表 1 に示した。

### 【0043】

### <実施例 2>

ポリエチレン製の多孔質基材の両面に PFVd からなる多孔質層を、片面ずつ

形成させた以外は実施例 1 と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ (2) を得た。得られたセパレータ (2) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0044】

##### <実施例 3>

多孔質層を形成する P F V d として、質量平均分子量が約 30 万の P F V d を 12 質量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ (3) を得た。得られたセパレータ (3) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0045】

##### <実施例 4>

フッ化ビニリデン系樹脂として、質量平均分子量が約 27 万のビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン共重合体を 12 質量部を用いること以外は実施例 2 と同様にして、両面に多孔質層が形成されたセパレータ (4) を得た。得られたセパレータ (4) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0046】

##### <比較例 1>

多孔質層を形成せずに、実施例 1 で用いたポリエチレン製の多孔質基材をそのままセパレータ (5) とし、この諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0047】

##### <比較例 2>

質量平均分子量が約 13 万の P F V d 10 質量部と、1-メチル-2-ピロリドン (NMP) を 100 質量部とを混合し、この混合液中に厚みが 25  $\mu\text{m}$  で透気度が約 100 秒/100 ml のポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、60℃で乾燥して、孔のない P F V d 樹脂層がポリエチレン製の多孔質基材両面に形成されたセパレータ (6) を得た。得られたセパレータ (6) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。

。諸物性は、表 1 に示した。

【0048】

<比較例 3>

質量平均分子量が約 13 万の P F V d 10 質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド 100 質量部と、フタル酸ジブチル 4 質量部とを混合し、この混合液中に厚みが 25  $\mu$ m で透気度が約 100 秒/100 ml のポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、60℃で一晩乾燥した。このようにして、ポリエチレン製の多孔質基材の両面にフッ化ビニリデン樹脂化合物を主成分とする多孔質層が形成されたセパレータ (7) を得た。得られたセパレータ (7) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。諸物性は、表 1 に示した。

【0049】

<比較例 4>

質量平均分子量が約 13 万の P F V d 10 質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド 100 質量部と、フタル酸ジブチル 1 質量部とを混合し、この混合液中に厚みが 25  $\mu$ m で透気度が約 100 秒/100 ml のポリエチレン製の多孔質基材を含浸後、これを混合液中より取り出し、60℃で一晩乾燥した。このようにして、ポリエチレン製の多孔質基材の両面にフッ化ビニリデン樹脂化合物を主成分とする多孔質層が形成されたセパレータ (8) を得た。得られたセパレータ (8) の諸物性を実施例 1 と同様にして測定、評価した。結果を表 1 に示す。諸物性は、表 1 に示した。

【0050】

【表 1】

	多孔質層の 厚み <sup>1)</sup>	内部の 平均孔径	外表面の 平均孔径	透気度	多孔質層の 質量	電解液の 含浸率 <sup>2)</sup>	電解液の 保持性 <sup>3)</sup>	イオン伝導度 (25℃)
	μm	μm	μm	秒/100ml	g/m <sup>2</sup>	質量%	質量%	S/cm
実施例 1	8/-	6.3	2.2	270	3.9	66	62	$1.8 \times 10^{-3}$
実施例 2	4/4	3.3	1.7	240	4.2	74	71	$3.3 \times 10^{-3}$
実施例 3	2/2	2.3	1.1	180	2.6	63	62	$3.4 \times 10^{-3}$
実施例 4	1.5/1.5	0.9	0.5	145	1.7	52	49	$2.1 \times 10^{-3}$
比較例 1	-/-	-	-	100	-	0	-	-
比較例 2	(1/1)	-	-	∞	(4.0)	0	-	-
比較例 3	1/1	2.1	5.8	160	1.7	48	31	$9.7 \times 10^{-4}$
比較例 4	0.5/0.5	0.1	0.5	75000	1.8	9	5	$3.4 \times 10^{-4}$

<sup>1)</sup> 片面の厚み/他方の面の厚み

<sup>2)</sup> (含浸後のセパレータ質量 - 含浸前のセパレータ質量) / 含浸後のセパレータ質量 × 100 (%)

<sup>3)</sup> (放置前のセパレータ質量 - 放置後のセパレータ質量) / 放置前のセパレータ質量 × 100 (%)

【0051】

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 4 で作製されたセパレータ (1) ～ (4) は、電



解液の含浸率が優れるうえ、その保持性も極めて優れていた。

それに対して比較例 1 および 2 のセパレータ (5) および (6) は、電解液を含浸し保持させることが難しく、比較例 3 および 4 のセパレータ (7) および (8) は、含浸率および保持性が不十分であった。

よって、実施例のセパレータ (1) ~ (4) は、そのイオン伝導度が、電池として実用性の高い  $10^{-3} \text{ S/cm}$  以上であるのに対し、比較例のセパレータ (5) ~ (8) では、実用的なイオン伝導度が得られなかった。

#### 【0052】

次に、得られたセパレータ (1) ~ (8) を用いて簡易セルを作製し、その電池特性を評価した。

#### <実施例 5>

##### (正極の作製)

活物質としてコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 100 質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック 5 質量部と、バインダーとしてビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 10 質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド 100 質量部と、フタル酸ジブチル 30 質量部とを混合、分散した塗布液を、厚さ  $40 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔上、乾燥後の厚みが  $200 \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $150^\circ\text{C}$  にて乾燥した。その後、熱ロールでプレスを行って正極を得た。正極の総厚は約  $150 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0053】

##### (負極の作製)

活物質としてメソフェーズカーボンブラック 100 質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック 5 質量部と、バインダーとしてビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 20 質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド 150 質量部と、フタル酸ジブチル 40 質量部とを混合、分散した塗布液を、厚さ  $40 \mu\text{m}$  の銅箔上に乾燥後の厚みが  $200 \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $150^\circ\text{C}$  にて乾燥した。その後、熱ロールでプレスを行って負極を得た。負極の総厚は約  $150 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0054】

(簡易セルの作製)

上記で作製した正極および負極と、実施例 1 で得られたセパレータ (1) を所定の寸法に裁断した後、積層した。この際、各電極の活物質層側がセパレータ (1) と接するようにして積層した。

この積層体を加熱ラミネートして一体化した後、各電極に電極端子を接続した。これを、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを質量比 1 : 1 の割合で混合した溶媒に、 $1\text{ mol/l}$  となるように  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解液を含浸させた後、アルミラミネートパックに封入し、電池を得た。

【0055】

(セルの評価)

このようにして得られた電池について、50 回の充放電サイクルを繰り返し行い、初期の放電容量と 50 サイクル後の放電容量とを比較し、容量維持率を算出した。また、50 回の充放電サイクル後のセルを分解し、セパレータ (1) と電極との密着性を目視で観察した。結果を表 2 に示す。

【0056】

<実施例 6 ~ 8 および比較例 5 ~ 8>

セパレータとして、表 2 に示すものを用いた以外は実施例 5 と同様にして簡易セルを作製し、このセルを評価した。結果を表 2 に示す。

【0057】

【表 2】

	用いたセパレータ の種類	容量維持率 <sup>1)</sup> (%)	密着性 <sup>2)</sup>
実施例 5	セパレータ (1)	93	○ (多孔質層側)
実施例 6	セパレータ (2)	>95	○
実施例 7	セパレータ (3)	>95	○
実施例 8	セパレータ (4)	>95	○
比較例 5	セパレータ (5)	81	×
比較例 6	セパレータ (6)	73	×
比較例 7	セパレータ (7)	80	△
比較例 8	セパレータ (8)	76	△

1) 50 サイクル後の放電容量 / 初期の放電容量 × 100 (%)

2) ○ : 強固に密着

△ : 一部で剥離または隙間がある

× : 全面で剥離または隙間がある

## 【0058】

表 2 の結果から、各実施例で作製されたセパレータを使用した簡易セルは、50 サイクル後も高い容量維持率を有しているのに対して、各比較例で作製されたセパレータを使用した簡易セルは、容量の低下が大きかった。また、表 2 には示していないが、セパレータ (1) ~ (3) を備えた実施例 5 ~ 7 のセルは、さらにサイクルを重ねた 300 サイクル後の容量維持率が 80 % 以上であり、非常に良好なサイクル特性を示していた。

また、50 サイクル後の電極とセパレータの密着性は、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を形成した各実施例の面においては、密着性が高く強固に密着しており、容易に剥がすことは困難であった。一方、比較例 5 および 6 では、全面に剥離が認められ、比較例 7 および 8 では部分的に剥離が生じその部分に電解液がしみ出していた。この結果から、セパレータがフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする層を有し、この層が電極と接触していても、この層の外表面の平均孔径が 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、内部の平均孔径が 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$  であり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいように制御されていない場合には、電解液の保持性が低下し、電解液がセパレータ内部よりしみ出し、

その結果、剥離が生じることが理解できた。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のセパレータは、電解液の保持性や通液性が良好であるとともに電極との密着性・接着性が優れるため、高いイオン伝導性を有する。また、電極との密着性・接着性が優れることにより、界面抵抗も低減され、安全性も高まる。さらに本発明のセパレータは、寸法安定性、シャットダウン性なども同時に備えている。

したがって、本発明のセパレータを備えた電池は、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性に優れ、高い信頼性を発現する。

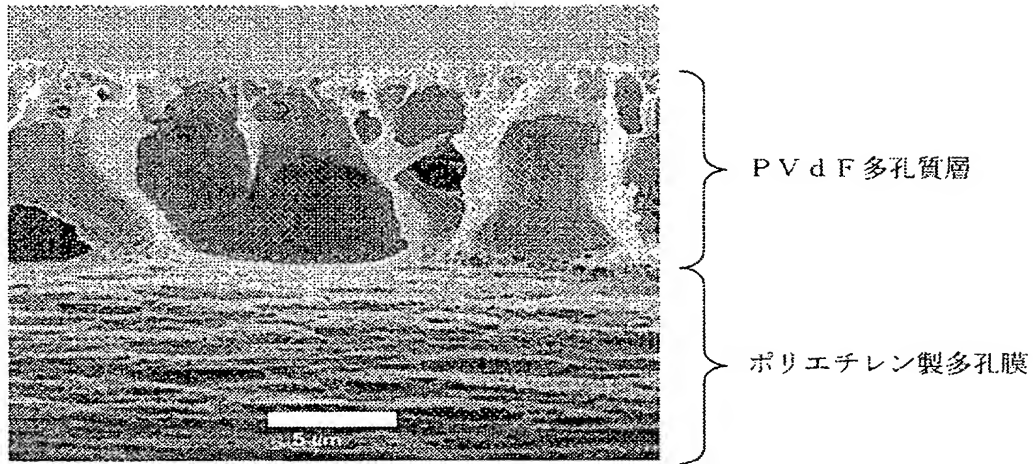
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたセパレータの縦断面のSEM写真である。

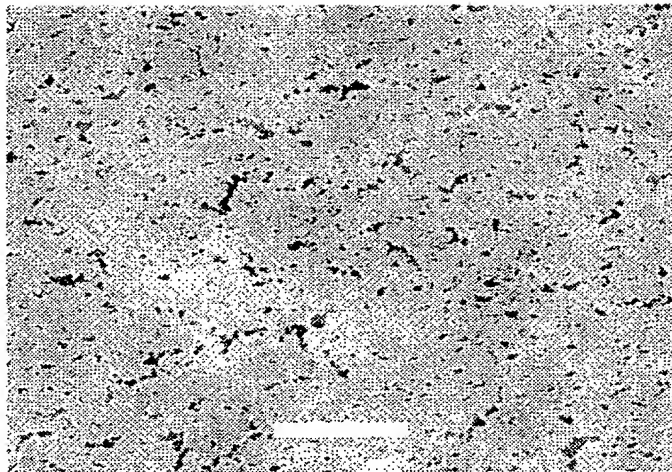
【図2】 実施例1で得られたセパレータの外表面（多孔質層）のSEM写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解液保持性、電極との密着性・接着性、寸法安定性に優れ、高く均一なイオン伝導性を有し、電極との界面抵抗が低減され、さらにシャットダウン性も備えたセパレータを提供し、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィンからなる多孔質基材の少なくとも片面に、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層が形成され、該多孔質層は、外表面の平均孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、内部の平均孔径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ、前記外表面の平均孔径が前記内部の平均孔径より小さいリチウムイオン二次電池用セパレータ。このセパレータを備えることにより、容量特性、充放電特性、サイクル特性、安全性、信頼性などに優れたリチウムイオン二次電池を提供できる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-309623
受付番号	50201603861
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 14 年 10 月 25 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000153591

【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 15 号

【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所

## 【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ  
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ  
ル 志賀国際特許事務所

次頁有

## 認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107836  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ  
ル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108453  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ  
ル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 0 9 6 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 3 5 9 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 1 5 号

氏 名

株式会社巴川製紙所